

(12)特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19)世界知的所有権機関  
国際事務局



(43)国際公開日  
2005年9月29日 (29.09.2005)

PCT

(10)国際公開番号  
WO 2005/090363 A1

(51)国際特許分類<sup>7</sup>: C07F 5/06, C08F 4/642, 10/00 (74)代理人: 岸田 正行, 外(KISHIDA, Masayuki et al.); 〒1000005 東京都千代田区丸の内2丁目6番2号丸の内八重洲ビル424号 Tokyo (JP).

(21)国際出願番号: PCT/JP2005/004952 (81)指定国(表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NA, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.

(22)国際出願日: 2005年3月18日 (18.03.2005) (84)指定国(表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ヨーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, MC, NL, PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

(25)国際出願の言語: 日本語

(26)国際公開の言語: 日本語

(30)優先権データ:  
特願2004-081911 2004年3月22日 (22.03.2004) JP

(71)出願人(米国を除く全ての指定国について): 東ソー・ファインケム株式会社 (TOSOH FINECHEM CORPORATION) [JP/JP]; 〒7460006 山口県周南市開成町4555番地 Yamaguchi (JP).

(72)発明者; および

(75)発明者/出願人(米国についてのみ): 加地 栄一 (KAJI, Eiichi) [JP/JP]; 〒7450075 山口県周南市緑町1丁目2番地メゾンブランシェ502号室 Yamaguchi (JP). 豊田 浩司 (TOYOTA, Kouji) [JP/JP]; 〒7430021 山口県光市浅江3丁目12番25号ニューアルカンシェル102号 Yamaguchi (JP). 金澤 秀樹 (KANAZAWA, Hideki) [JP/JP]; 〒7460012 山口県周南市政所4丁目6番6号 Yamaguchi (JP).

添付公開書類:

— 国際調査報告書

— 請求の範囲の補正の期限前の公開であり、補正書受領の際には再公開される。

2文字コード及び他の略語については、定期発行される各PCTガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語のガイドスノート」を参照。

(54) Title: POLYMETHYLALUMINOXANE PRODUCT, PROCESS FOR PRODUCING THE SAME, POLYMERIZATION CATALYST, AND METHOD OF POLYMERIZING OLEFIN

(54)発明の名称: ポリメチルアルミニノキサン調製物、その製造方法、重合触媒およびオレフィン類の重合方法

(57) Abstract: A polymethylaluminoxane product having excellent storage stability is provided in a satisfactory yield. The polymethylaluminoxane product is produced by the pyrolysis of an alkylaluminum compound which has an aluminum-oxygen-carbon bond and is formed by the reaction of trimethylaluminum with an oxygenic organic compound, and is characterized in that (i) the oxygenic organic compound to be reacted with trimethylaluminum is an aliphatic or aromatic carboxylic acid represented by the general formula (I): R<sup>1</sup>-(COOH)<sub>n</sub> (I) (wherein R<sup>1</sup> represents a hydrocarbon group which is C<sub>1-20</sub> linear or branched alkyl or alkenyl or aryl; and n is an integer of 1-5), (ii) the molar fraction of methyl groups derived from the aluminoxane moieties to all methyl groups present in the polymethylaluminoxane product yielded is 26 mol% or lower, and (iii) the viscosity of the polymethylaluminoxane product yielded is 2.1×10<sup>-3</sup> Pa·sec or lower as measured at 40°C.

(57)要約: 良好的な収率で、かつ、優れた保存安定性を示すポリメチルアルミニノキサン調製物を提供する。トリメチルアルミニウムと含酸素有機化合物との反応により形成されるアルミニウム-酸素-炭素結合を有するアルキルアルミニウム化合物の熱分解反応により生成されるポリメチルアルミニノキサン調製物において、(i) トリメチルアルミニウムと反応する含酸素有機化合物が、一般式(I) R<sup>1</sup>-(COOH)<sub>n</sub> (I) (式中R<sup>1</sup>は、C<sub>1</sub>~C<sub>20</sub>の直鎖あるいは分岐したアルキル基、アルケニル基またはアリール基の炭化水素基を表し、nは1~5の整数を表す。)で表される脂肪族または芳香族カルボン酸であり、(ii) 生成したポリメチルアルミニノキサン調製物中に存在するメチル基の総モル数に対するアルミニノキサン部に由来するメチル基のモル分率が26mol%以下 (iii) 生成したポリメチルアルミニノキサン調製物の40°Cにおける粘度が2.1×10<sup>-3</sup>Pa·sec以下であることを特徴とするポリメチルアルミニノキサン調製物。

A1

WO 2005/090363

## 明 細 書

### ポリメチルアルミニノキサン調製物、その製造方法、重合触媒およびオレフィン類の重合方法

#### 技術分野

[0001] 本発明は、オレフィン類の重合触媒に用いられるポリメチルアルミニノキサン調製物、その製造方法、ポリメチルアルミニノキサン調製物を触媒成分として用いる重合触媒およびオレフィン類の重合方法に関するものである。

#### 背景技術

[0002] アルミニノキサンは一般に有機アルミニウム化合物の部分加水分解反応により調製される縮合生成物であり、オレフィン重合体の製造において、主触媒となる遷移金属化合物を効率的に活性化する助触媒成分として有用であることが知られている。原料の有機アルミニウム化合物としてトリメチルアルミニウムを用いたポリメチルアルミニノキサン調製物が、特に優れた助触媒性能を示すことは広く知られている。これらの例として、(特許文献1)、(特許文献2)、(特許文献3)、(特許文献4)、(特許文献5)、(特許文献6)などを挙げることが出来る。

[0003] これまでに、ポリメチルアルミニノキサン調製物の製造に関して、多くの提案がなされている。まず、硫酸銅や硫酸アルミニウムなどの結晶水を有する無機塩を用いて、水とトリアルキルアルミニウムの反応を制御しようとする提案を挙げることが出来る。これらの例として、(特許文献7)、(特許文献8)、(特許文献9)、(特許文献10)などを挙げることが出来る。これらの提案では、結晶水を効率よく利用するために、固体状の無機塩を十分微細な粒子に粉碎しなければならず、また長い反応時間を必要とする。さらに、生成したポリメチルアルミニノキサン調製物が、先に挙げた無機塩へ多量に吸着されるため、大きな収率低下を引き起こしてしまう。

[0004] 水を不活性溶媒中へ微分散させ、これを不活性溶媒に溶解希釀したトリメチルアルミニウムに添加するポリメチルアルミニノキサン調製物の製造方法が提案されている。これらの例として、(特許文献11)、(特許文献12)、(特許文献13)、(特許文献14)、(特許文献15)などを挙げることが出来る。しかし、水とトリメチルアルミニウムの反応にお

いては、過度に加水分解を受けたトリメチルアルミニウムの形態としての固体物やゲル状物の生成を避けることが出来ず、アルミニウムに基づく反応収率の低下をもたらす。また、極めて低濃度で加水分解反応を実施し、かつ、トリアルキルアルミニウムの加水分解度を低く押さえることにより、固体物やゲル状物の生成を抑制しようとする提案も見受けられる。しかし、このような調整法は、ポリメチルアルミニキサン調製物の著しい生成効率悪化をもたらす。

[0005] T.Moleらは、三級アルコール類、ケトン類およびカルボン酸類などの含酸素化合物とトリメチルアルミニウムの反応により生成するアルミニウムアルコキサイド化合物の熱分解反応により、ポリメチルアルミニキサン調製物が生成することを報告している。これら報文の例として、(非特許文献1)、(非特許文献2)、(非特許文献3)などを挙げることが出来る。このように調製されるメチルアルミニキサン調製物は、(非特許文4)において、オレフィン類の重合主触媒としての遷移金属錯体の助触媒として適するものではないと記述されており、有用なポリメチルアルミニキサン調製法とは認識されていなかつた。

[0006] G.M.Smithらは、トリアルキルアルミニウムを炭素-酸素結合を含む有機化合物で処理して形成されるポリメチルアルミニキサンの前駆体を非加水分解的転化することにより、本質的にトリメチルアルミニウムを含まないポリメチルアルミニキサン調製物を得ることが出来、ここで生成するポリメチルアルミニキサン調製物は触媒的に有用なものであると(特許文献7)において述べている。非加水分解的転化とは、通常は熱的な分解反応を意味している。この熱分解反応は、ポリメチルアルミニキサン調製物などのルイス酸の添加によって促進され、熱分解時間を減少させることが出来ることが記述されている。これらに関する報文例として、(特許文献16)および(非特許文献5)などを挙げることが出来る。(非特許文献5)には、熱分解触媒として、ポリメチルアルミニキサン調製物と塩化アルミニウムが優れた触媒作用を示すことが示されている。しかし、非加水分解的手法により調製されるポリメチルアルミニキサン調製物を、オレフィン類の重合触媒成分として使用する場合、塩化アルミニウムなどのハロゲン含有アルキルアルミニの使用は直接的な重合活性低下の原因となる。また、ポリメチルアルミニキサン調製物を熱分解触媒に用いる手法は、実際のポリメチルアルミニキサン調製物

製造における制約のひとつとなり得る。例えば、ポリメチルアルミニキサン調製物は、本質的に原料トリメチルアルミニウムを含んでいるため、トリメチルアルミニウムと含酸素化合物の量比を設定する場合に、添加するポリメチルアルミニキサン調製物の組成および量によって、設定値がずれるという問題点を指摘することが出来る。したがつて、熱分解触媒として現在までに知られている化合物は、工業的なポリメチルアルミニキサン調製物製造を考慮した場合、好ましいものではない。

[0007] S.A.Sangokoyaらは(特許文献17)において、触媒量の水を添加することにより、上述したポリメチルアルミニキサン前駆体の非加水分解的転化が促進されることを報告している。この提案は、熱分解触媒としてのポリメチルアルミニキサン添加の引き起こす問題点を一部解決する。しかし、非加水分解によるポリメチルアルミニキサン調製処方を採用しながら、水の添加量が過剰であった場合には、ゲル状物が生成し收率低下をもたらす。

特許文献1:特開昭58-19309号公報

特許文献2:特開昭60-35005号公報

特許文献3:特開昭62-234009号公報

特許文献4:特開昭63-234009号公報

特許文献5:特開昭64-66214号公報

特許文献6:特開平1-207355号公報

特許文献7:米国特許第4404344号明細書

特許文献8:米国特許第4544762号明細書

特許文献9:米国特許第4665208号明細書

特許文献10:特開平1-258686号公報

特許文献11:米国特許第4730071号明細書

特許文献12:米国特許4730072号明細書

特許文献13:特開平2-219805号公報

特許文献14:米国特許第5103031号明細書

特許文献15:特開平4-235990号公報

特許文献16:WO 97/23288号パンフレット

特許文献17:米国特許第6013820号明細書

非特許文献1:オーストラリアン ジャーナル オブ ケミストリー(Australian Journal of Chemistry) 27, 1639 (1974)

非特許文献2:オーストラリアン ジャーナル オブ ケミストリー(Australian Journal of Chemistry) 27, 1655 (1974)

非特許文献3:オーストラリアン ジャーナル オブ ケミストリー(Australian Journal of Chemistry) 27, 1665 (1974)

非特許文献4:コンプリヘンシブ オルガノメタリック ケミストリー ツー  
(Comprehensive Organometallic Chemistry II) 1, 452 (1995)

非特許文献5:オルガノメタリクス(Organometallics) 20, 5162 (2001)

## 発明の開示

### 発明が解決しようとする課題

[0008] 本発明が解決しようとする課題は、良好な収率で、かつ、優れた保存安定性を示すポリメチルアルミニキサン調製物を提供すると共に、このポリメチルアルミニキサン調製物と遷移金属化合物を用いて品質の良好なオレフィン系重合体を、工業的に効率よく、しかも安価に製造する方法を提供するものである。

### 課題を解決するための手段

[0009] 本発明者らは、上記従来技術の問題点を解決するため鋭意研究を続けた結果、トリメチルアルミニウムと特定の含酸素有機化合物との反応により調製されるアルミニウム-酸素-炭素結合を有するアルキルアルミニウム化合物の熱分解反応により調製されるポリメチルアルミニキサン調製物により上記課題が解決されることを見出し、本発明を完成するに至った。本発明は以下の要旨にかかるものである。

[0010] (1) トリメチルアルミニウムと含酸素有機化合物との反応により形成されるアルミニウム-酸素-炭素結合を有するアルキルアルミニウム化合物の熱分解反応により生成されるポリメチルアルミニキサン調製物において、

(i) トリメチルアルミニウムと反応する含酸素有機化合物が、一般式(I)



(式中 $\text{R}^1$ は、C1～C20の直鎖あるいは分岐したアルキル基、アルケニル基またはアリ

一

ル基の炭化水素基を表し、nは1～5の整数を表す。)

で表される脂肪族または芳香族カルボン酸であり、

(ii) 生成したポリメチルアルミニノキサン調製物中に存在するメチル基の総モル数に対するアルミニノキサン部に由来するメチル基のモル分率が26mol%以下

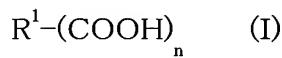
(iii) 生成したポリメチルアルミニノキサン調製物の40°Cにおける粘度が $2.1 \times 10^{-3}$ Pa·sec以下

であることを特徴とするポリメチルアルミニノキサン調製物。

[0011] (2) 前記一般式(I)で表される含酸素有機化合物が安息香酸である(1)項に記載のポリメチルアルミニノキサン調製物。

[0012] (3) 前記一般式(I)で表される含酸素有機化合物がトルイレ酸である(1)項に記載のポリメチルアルミニノキサン調製物。

[0013] (4) トリメチルアルミニウムと一般式(I)



(式中R<sup>1</sup>は、C1～C20の直鎖あるいは分岐したアルキル基、アルケニル基またはアリール基の炭化水素基を表し、nは1～5の整数を表す。)で表される含酸素有機化合物とを反応させてアルミニウム-酸素-炭素結合を有するアルキルアルミニウム化合物を形成し、該アルキルアルミニウム化合物を熱分解することを特徴とし、メチル基の総モル数に対するアルミニノキサン部に由来するメチル基のモル分率が26mol%以下で、40°Cにおける粘度が $2.1 \times 10^{-3}$ Pa·sec以下であるポリメチルアルミニノキサン調製物を製造する方法において、トリメチルアルミニウムのモル数と前記一般式(I)で表される含酸素化合物中の酸素のモル数の比が、1.25～

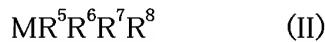
1.40：1の範囲にあることを特徴とするポリメチルアルミニノキサン調製物の製造方法。

[0014] (5) 前記ポリメチルアルミニノキサン調製物を製造する場合において、ルイス酸化合物の不存在下に熱分解することを特徴とする(4)項に記載のポリメチルアルミニノキサン調製物の製造方法。

[0015] (6) 前記一般式(I)で表される含酸素有機化合物が、安息香酸である(4)項ないし(5)項のいずれか1項に記載のポリメチルアルミニノキサン調製物の製造方法。

[0016] (7) 前記一般式(I)で表される含酸素有機化合物が、トルイル酸である(4)項ないし(5)項のいずれか1項に記載のポリメチルアルミニキサン調製物の製造方法。

[0017] (8) 一般式(II)



(式中、Mは遷移金属元素を示し、R<sup>5</sup>, R<sup>6</sup>, R<sup>7</sup>, R<sup>8</sup>は一緒になってシクロアルカジエニル骨格を有する有機基、アルキル基、アルコシ基、アリーロキシ基、アルキルシリル基、アルキルアミド基、アルキルイミド基、アルキルアミノ基、アルキルイミノ基またはハロゲン原子を示す。)

で表される遷移金属化合物と(1)項ないし(3)項のいずれか1項に記載のポリメチルアルミニキサン調製物を触媒成分とすることを特徴とするオレフィン類の重合触媒。

[0018] (9) (8)項に記載の重合触媒を用いたオレフィン類の重合方法。

[0019] すなわち、本発明は、トリメチルアルミニウムと特定の含酸素有機化合物との反応により調製されるアルミニウム-酸素-炭素結合を有するアルキルアルミニウム化合物の熱分解反応により調製されるポリメチルアルミニキサン調製物であって、含酸素有機化合物がカルボン酸であり、調製されたポリメチルアルミニキサン調製物溶液の粘度が $2.2 \times 10^{-3}$ Pa·sec以下であるポリメチルアルミニキサン調製物、その製造方法、それと任意の遷移金属化合物からなるオレフィン類の重合触媒触媒およびオレフィン類の重合方法に関するものである。

### 発明の効果

[0020] 本発明のポリメチルアルミニキサン調製物は、溶液粘度が低いため取り扱いやすく、冷蔵保存することなく長期間安定性を保持することが出来る。これと遷移金属化合物とを組合せて調製したオレフィン重合触媒は、重合活性が高くかつ安定した活性を示す。

### 図面の簡単な説明

[0021] [図1]本発明に従い得られたポリメチルアルミニキサン調製物の<sup>1</sup>H-NMRチャートである。

[図2]ポリメチルアルミニキサン調製物の粘度と保存安定日数の関係を示したグラフである。

## 発明を実施するための最良の形態

[0022] 以下に本発明を詳細に説明する。

[0023] 本発明におけるポリメチルアルミニノキサン調製物は、目的物であるポリメチルアルミニノキサン以外に、未反応原料であるトリメチルアルミニウムを含む組成物(本発明では、「ポリメチルアルミニノキサン調製物」と総称する)である。

[0024] 本発明におけるポリメチルアルミニノキサンとは、一般式(III)

$$-[{\text{Me})\text{Al}-\text{O}]}_m - \quad (\text{III})$$

(式中、mは1～60の整数を示す。)で表される単位からなる化合物と推定される。本発明におけるポリメチルアルミニノキサンとは、上記単位を含むものであれば、鎖状構造であっても環状構造であってもよい。

[0025] これまでに提案されているポリメチルアルミニノキサン調製物を得る多くの提案は、加水分解法によるものである。この場合、反応液中のアルミニウム濃度を低くし、かつ原料トリメチルアルミニウムに対する水の投入量を低く押さえなければ、アルミニウム回収率が大きく低下する。また、トリメチルアルミニウムはメタロセン触媒をはじめとする遷移金属錯体の活性化剤として作用しないため、ポリメチルアルミニノキサン調製物中に残存するトリメチルアルミニウム量を制御することは重要な課題である。

[0026] したがって、アルミニウム-酸素-炭素結合を有するアルミニウム化合物の熱分解反応によりポリメチルアルミニノキサン調製物を得るほとんどの文献においては、定量的な反応収率でポリメチルアルミニノキサン調製物が得られるという点とポリメチルアルミニノキサン調製物中のトリメチルアルミニウム量の制御可能な点に力点が置かれていた。

[0027] しかし、ポリメチルアルミニノキサン調製物は、保存中に自己会合し、溶媒に不溶なゲル状物を生成するため、トリメチルアルミニウム含量やアルミニウム回収率と同様にポリメチルアルミニノキサンの安定性向上は重要な課題である。一般に、このゲル状物の生成現象はポリメチルアルミニノキサン溶液の濃度が高いほど、またポリメチルアルミニノキサン調製物中のトリメチルアルミニウム量が少ないほど起こりやすい。また、この現象はポリメチルアルミニノキサンの保存温度にも依存し、保存温度が低い方が長期間の保存安定性を示すことが知られている。

[0028] これまでの先行技術では、多くの含酸素化合物の使用例についての記述があるが

、どのような含酸素化合物が保存安定性に優れたポリメチルアルミニノキサン調製物を与えるのかという情報を得ることは出来ない。我々は、長期間の保存安定性に優れたポリメチルアルミニノキサン調製物に適した含酸素化合物が存在するものと推定し、数多くの含酸素化合物の中で、特定のカルボン酸化合物が保存安定性に優れたポリメチルアルミニノキサン調製物を与えることを見出した。

[0029] また、先行技術では、熱分解温度の高低により、ポリメチルアルミニノキサン調製物の保存安定性に大きな影響を与えることが示されている。低い温度で調製されたポリメチルアルミニノキサン調製物は、溶液粘性が低く、高い保存安定性が期待されるとの記述を認めることが出来る。しかし、溶液粘性と保存安定性の関係を詳細に検討した先行技術は全く認められない。

[0030] 本発明では、特定の含酸素化合物を用いた場合に、溶液粘度と保存安定性の間に、先行文献から予想することの出来ない、保存安定性が特異的に変化する臨界粘度が存在することを見出した。

[0031] 具体的には、さまざまな条件下にカルボン酸化合物を用いてポリメチルアルミニノキサン調製物を調製し、その溶液粘度と保存安定性の関係を詳細に検討したところ、40°Cにおける粘度が $2.1 \times 10^{-3}$ Pa·secよりも小さいポリメチルアルミニノキサン調製物の溶液では、室温下に90日程度の期間、ゲル状物の生成のない保存安定性に優れたポリメチルアルミニノキサン調製物であることを見出した。

[0032] 上述した溶液粘度が $2.1 \times 10^{-3}$ Pa·secを上回る場合には、数日程度でゲル状物の堆積が認められ、著しく保存安定性の低下したポリメチルアルミニノキサン調製物となる。

[0033] また、先行技術において、アルミニウム-酸素-炭素結合を有するアルキルアルミニウム化合物の熱分解反応の触媒として、溶液状あるいは固体状のポリメチルアルミニノキサン調製物が有効であるとの記述が認められるが、その悪影響については全く記述が認められない。我々は、ポリメチルアルミニノキサン調製物の添加により、生成するポリメチルアルミニノキサン調製物の保存安定性が低下することも見出した。

[0034] また、ポリメチルアルミニノキサン調製物は、100°C程度以上の高温に長時間さらされると、ゲル状物生成が著しく促進されることが知られている。したがって、高いアルミニ

ウム回収率と高い保存安定性を示すポリメチルアルミニノキサン調製物は、熱分解反応をゲル状物の生成を引起さない温度および反応時間で完結させなければならない。

[0035] このような観点から、熱分解の反応速度を上昇させるために添加するポリメチルアルミニノキサンを必要とせず、ゲル状物の生成を引起さない条件で反応が完結する反応系の検討を詳細に行ったところ、含酸素有機化合物としてカルボン酸化合物を利用した場合に、ポリメチルアルミニノキサンを添加することなく、低温かつ短時間でポリメチルアルミニノキサン生成反応が進行することを見出し、本発明を完成するにいたった。

[0036] このように調製されたポリメチルアルミニノキサン調製物は、均一系重合触媒を用いた場合においても、シリカなどの微粒子担体上へ遷移金属触媒と共に担持された固体触媒とした場合においても、オレフィン重合のための助触媒として高い活性を発現する。

[0037] 本発明におけるポリメチルアルミニノキサン調製物は、任意の不活性炭化水素化合物を溶媒として用いることができる。不活性炭化水素化合物としては、例えばn-ペントン、n-ヘキサン、n-ヘプタン、n-オクタン、イソオクタンおよび精製ケロシンなどの飽和炭化水素化合物、シクロヘキサン、シクロヘキサン、メチルシクロヘキサン、エチルシクロヘキサン、シクロヘプタンなどの環状脂肪族炭化水素化合物、ベンゼン、トルエン、エチルベンゼン、o-キシレン、m-キシレン、p-キシレンなどの芳香族炭化水素化合物が挙げられる。これらの化合物の中で、好ましいものはn-ヘキサン、n-ヘプタン、n-オクタン、シクロヘキサン、メチルシクロヘキサンおよびトルエンである。

[0038] 熱分解反応によりポリメチルアルミニノキサンを与えるアルミニウム-酸素-炭素結合を有するアルキルアルミニウム化合物は、トリメチルアルミニウムと含酸素化合物の反応により調製される。ここで用いられる含酸素化合物とは、前記一般式(I)で示されるようなCOOH基を有するカルボン酸化合物である。ポリメチルアルミニノキサンの調製に当たっては、これらを単独あるいは複数の化合物を用いることも可能である。前記一般式(I)で示される含酸素化合物を具体的に例示すると、例えば蟻酸、酢酸、プロピオン酸、正酪酸、正吉草酸、正カプロン酸、正エナント酸、正カブリル酸、正ペラルゴン酸、正カブリン酸、正ラウリン酸、正ミリスチン酸、正ステアリン酸、蔴酸、マロン酸、

コハク酸、グルタル酸、アジピン酸、ピメリン酸、スペリン酸、アゼライン酸、セバシン酸、安息香酸、フタル酸、クエン酸、酒石酸、乳酸、リンゴ酸、トルイル酸、などを挙げることが出来る。この中で好ましいものは、酢酸、プロピオン酸、安息香酸、フタル酸、トルイル酸、マロン酸である。

[0039] ポリメチルアルミニノキサン調製物の合成に用いるトリメチルアルミニウムと含酸素有機化合物の酸素原子のモル比は、ポリメチルアルミニノキサンの用途により、またトリメチルアルミニウム残量の制御を目的として、任意に設定することができる。前記一般式(I)で示される含酸素有機化合物の酸素原子に対するトリメチルアルミニウムのモル量は、0.5～3.0：1の範囲で任意に設定することができる。好ましくは1.0～1.7：1の範囲であり、さらに好ましくは1.25～1.4：1の範囲である。

[0040] トリメチルアルミニウムと含酸素有機化合物の酸素原子のモル比が1.25を下回る場合、ポリメチルアルミニノキサン調製物の粘度が高くなり、保存安定性の著しい低下を示す。一方、トリメチルアルミニウムと含酸素有機化合物の酸素原子のモル比が1.40を上回る場合にはポリメチルアルミニノキサン調製物の粘度が低く抑えられ、保存安定性が向上するが、オレフィン重合活性の顕著な低下を引起すため、オレフィン重合助触媒としての性能を損なってしまう。

[0041] トリメチルアルミニウムと含酸素化合物の熱分解反応によって得られたポリメチルアルミニウム調製物に存在するメチル基の総モル数に対するアルミニノキサン部に由来するメチル基のモル分率が26mol%を上回る場合、ポリメチルアルミニノキサン調製物を用いたオレフィン重合における活性低下を引き起こすため、オレフィン重合助触媒としての性能を損なってしまう。

[0042] ポリメチルアルミニノキサン調製物の前駆体であるアルミニウム-酸素-炭素結合を有するアルミニウム化合物の熱分解温度は、-10～200°Cの間の任意の温度で実施することができる。好ましくは30°C～150°Cであり、さらに好ましくは40°C～80°Cである。

[0043] ポリメチルアルミニノキサン調製物の前駆体であるアルミニウム-酸素-炭素結合を有するアルミニウム熱分解化合物の反応速度は、ルイス酸の添加により促進されること

が知られている。一般には、あらかじめ形成されたポリメチルアルミニノキサンが用いられている。我々は、熱分解反応の触媒としてポリメチルアルミニノキサンの添加量の影響について検討したところ、ポリメチルアルミニノキサンの添加量により、熱分解で生成したポリメチルアルミニノキサンの安定性に違いがあることを見出した。さらに、水を酸素源に用いて合成した加水分解法ポリメチルアルミニノキサンと熱分解法により調製したポリメチルアルミニノキサンを熱分解触媒に用い比較検討したところ、熱分解法ポリメチルアルミニノキサンを用いた場合に、ポリメチルアルミニノキサンの安定性が著しく低下することを見出した。上記の知見は、熱分解法によるポリメチルアルミニノキサン調製時に添加するポリメチルアルミニノキサン触媒は、生成ポリメチルアルミニノキサンの安定性に悪影響を及ぼした結果と理解することが出来る。

- [0044] さらに、従来熱分解触媒として用いられてきたポリメチルアルミニノキサンは、正確には一般式(III)で示されるポリメチルアルミニノキサンと未反応原料であるトリメチルアルミニノキサンを含む組成物であるため、正確に含酸素化合物とトリメチルアルミニウムの量比を設定することが困難となった。これは、溶媒を除去した固体状アルミニノキサンを用いた場合でも同様である。
- [0045] また、従来熱分解触媒として用いられてきたルイス酸化合物として、塩化アルミニウムなどの化合物を挙げることができるが、ポリメチルアルミニノキサンをオレフィン重合触媒の助触媒として用いるほとんどの場合において、塩化アルミニウムなどの含ハロゲン化合物は活性の低下を招くため好ましくない。
- [0046] 以上の知見より、いかなる熱分解触媒も使用する必要のない反応系の構築がほしいものと考えられる。
- [0047] 不活性炭化水素溶媒中のポリメチルアルミニノキサン調製物の濃度は、6—40重量%の範囲で良く、好ましくは6—30重量%であり、さらに好ましくは20—25重量%である。
- [0048] 本発明のポリメチルアルミニノキサン調製物は、反応後の処理を特に必要としないが、必要であれば、例えばアルミニウム濃度の調整等を目的として、減圧下に溶媒および内在する残留トリメチルアルミニウムなどの低沸点化合物を留去することも出来る。
- [0049] 本発明のポリメチルアルミニノキサン調製物は、ポリメチルアルミニノキサン調製物のル

イソ酸性制御、保存安定性および溶媒溶解性の更なる向上などを考慮し、有機アルミニウム化合物を始めとする有機金属化合物を、反応途中あるいは反応後に適当量混入させることができる。

[0050] 本発明のポリメチルアルミノキサン調製物に適当量添加される有機アルミニウム化合物は、一般式(IV)



(式中、R<sup>9</sup>は、C1～C20の直鎖あるいは分岐したアルキル基、アルケニル基またはアリール基の炭化水素基を表し、Xは水素原子、ハロゲン原子、アルコキシ基またはアリオキシ基を示し、pは0<p≤3である。)で表すことができる。

[0051] 一般式(IV)中のR<sup>9</sup>としては、より具体的に示すと、例えば、メチル基、エチル基、プロピル基、n-ブチル基、イソブチル基、t-ブチル基、アミル基、イソアミル基、n-ヘキシル基、イソヘキシル基、n-オクチル基、イソオクチル基などのアルキル基、フェニル基、トリル基、ペンタフルオロフェニル基などのアリール基などを挙げることができる。Xとしてはフッ素、塩素、臭素、ヨウ素のハロゲン原子、メキシ基、エトキシ基などのアルコキシ基、フェノキシ基などのアリオキシ基を挙げることができる。

[0052] このような有機アルミニウム化合物の具体例として、例えば、トリメチルアルミニウム、トリエチルアルミニウム、トリプロピルアルミニウム、トリ-n-ブチルアルミニウム、トリインブチルアルミニウム、トリ-n-ヘキシルアルミニウム、トリ-n-オクチルアルミニウムなどのアルキルアルミニウムを、トリフェニルアルミニウム、トリトリルアルミニウム、トリスペンタフルオロフェニルアルミニウムなどのトリアリールアルミニウムを、またジメチルアルミニウムクロライド、ジエチルアルミニウムクロライドなどの含ハロゲンアルキルアルミニウムを挙げができる。また、これらのトリアルキルアルミニウムを単独あるいは組み合わせて用いることができる。ポリメチルアルミノキサン調製物へ添加される、最も好ましい有機アルミニウム化合物およびその組み合わせは、トリメチルアルミニウム、トリインブチルアルミニウム、トリ-n-ヘキシルアルミニウムあるいはトリ-n-オクチルアルミニウムおよびこれらを組み合わせたものである。

[0053] また、本発明のポリメチルアルミノキサンに適量添加することの出来る有機アルミニウム化合物以外の有機金属化合物としては、例えば、トリエチルホウ素、トリスペンタ

フルオロフェニルホウ素などのホウ素化合物、ジエチル亜鉛などの亜鉛化合物などを例示することが出来る。

[0054] ポリメチルアルミニノキサン調製物に添加する有機金属化合物の量は、ポリメチルアルミニノキサン調製物のアルミニウムのモル量に対する添加有機金属化合物の金属モル量で規定することができる。実際に有機金属化合物の添加する量は、重合に用いる溶媒、遷移金属触媒、重合方法などにより、最適量使用される。一般的に有機金属化合物を重合反応中に添加すると、遷移金属触媒のアルキル化、遷移金属触媒の還元、生成重合体の分子量に影響を与える連鎖移動剤などの働きをすることが知られている。しかし、添加する有機金属化合物量が多すぎると、遷移金属触媒を活性化し、その活性種を適度に安定化するポリメチルアルミニノキサン量が減少し、重合反応に用いた場合に低活性をもたらす。このような観点から、ポリメチルアルミニノキサン調製物のアルミニウムのモル量に対する添加有機金属化合物の金属モル量は、10 : 0.05～10 : 5の範囲で実施されることが多く、より好ましくは10 : 0.05～10 : 3範囲である。

[0055] 本発明によるポリメチルアルミニノキサン調製物は、未反応原料として内在するトリメチルアルミニウムを含有している。本発明において、ポリメチルアルミニノキサン調製物中に存在するポリメチルアルミニノキサンおよびトリメチルアルミニウムの量は、ポリメチルアルミニノキサンおよびトリメチルアルミニウムに由来するメチル基のモル分率(それぞれ、Me(PMAO), Me(TMAL)と略記)により表現する。

[0056] ポリメチルアルミニノキサン調製物中のそれぞれの成分のモル分率は、ポリメチルアルミニノキサン調製物の<sup>1</sup>H-NMR測定により、それぞれの成分に帰属される面積比から求めることができる。

[0057] 本発明のポリメチルアルミニノキサン調製物と組合わせて重合触媒調製に用いることの出来る遷移金属化合物は、オレフィン重合用触媒として知られている公知の遷移金属化合物を用いることが出来る。このような遷移金属化合物は、例えば一般式(II)

$$MR^5R^6R^7R^8 \quad (II)$$

(式中、Mは遷移金属元素を示し、R<sup>5</sup>, R<sup>6</sup>, R<sup>7</sup>, R<sup>8</sup>は一緒になってシクロアルカジエニル骨格を有する有機基、アルキル基、ア

ルコシキ基、アリーロキシ基、アルキルシリル基、アルキルアミド基、アルキルイミド基、アルキルアミノ基、アルキルイミノ基、ハロゲン原子を示す。)で表すことができる。

[0058] 一般式(II)中のMとしては、具体的にはチタン、ジルコニウム、ハフニウム、クロム、バナジウム、マンガン、鉄、コバルト、ニッケルあるいはパラジウムであり、好ましくはチタン、ジルコニウム、クロム、鉄、ニッケルである。

[0059] 前記一般式(II)において、好ましい遷移金属化合物としては、例えばシクロアルカジエニル骨格を有する配位子が1個ないし2個配位したメタロセン化合物である。シクロアルカジエニル骨格を有する配位子としては、たとえばシクロペンタジエニル基、メチルシクロペンタジエニル基、エチルシクロペンタジエニル基、ブチルシクロペンタジエニル基、ジメチルシクロペンタジエニル基、ペントメチルシクロペンタジエニル基などのアルキル置換シクロペンタジエニル基、インデニル基、フルオレニル基などを例示することができ、シクロアルカジエニル基は2価の置換アルキレン基、置換シリレン基等で架橋されていてもよい。

[0060] シクロアルカジエニル骨格を有する配位子以外の配位子は、炭素数が1ー20の炭化水素基、アルコキシ基、アリーロキシ基、アルキルシリル基、アミノ基、イミノ基、ハロゲン原子または水素原子である。炭素数が1ー20の炭化水素基としては、アルキル基、シクロアルキル基、アリール基、アラルキル基などを例示することができ、具体的には、アルキル基としては、メチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、ブチル基などが例示され、シクロアルキル基としては、シクロペンチル基、シクロヘキシル基などが例示され、アリール基としては、フェニル基、トリル基などが例示され、アラルキル基としてはベンジル基などが例示される。アルコキシ基としては、メキシ基、エトキシ基、ブトキシ基などが例示され、アリーロキシ基としてはフェノキシ基などが例示される。これらの基にはハロゲン原子などが置換していくてもよい。アルキルシリル基としては、トリメチルシリル基、トリエチルシリル基などが例示される。ハロゲンとしては、フッ素、塩素、臭素、ヨウ素が例示される。

[0061] 前記一般式(II)中のMがジルコニウムである場合の、シクロアルカジエニル骨格を有する配位子を含む遷移金属化合物について、具体的に化合物を例示する。ビス(シ

クロペントジエニル)ジルコニウムモノクロリドモノハイドライド、ビス(シクロペントジエニル)ジルコニウムモノブロミドモノハイドライド、ビス(シクロペントジエニル)メチルジルコニウムハイドライド、ビス(シクロペントジエニル)エチルジルコニウムハイドライド、ビス(シクロペントジエニル)フェニルジルコニウムハイドライド、ビス(シクロペントジエニル)ベンジルジルコニウムハイドライド、ビス(シクロペントジエニル)ネオペンチルジルコニウムハイドライド、ビス(メチルシクロペントジエニル)ジルコニウムモノクロリドハイドライド、ビス(インデニル)ジルコニウムモノクロリドハイドライド、ビス(シクロペントジエニル)ジルコニウムジクロリド、ビス(シクロペントジエニル)ジルコニウムジブロミド、ビス(シクロペントジエニル)メチルジルコニウムモノクロリド、ビス(シクロペントジエニル)エチルジルコニウムモノクロリド、ビス(シクロペントジエニル)シクロヘキシリジルコニウムモノクロリド、ビス(シクロペントジエニル)フェニルジルコニウムモノクロリド、ビス(シクロペントジエニル)ベンジルジルコニウムモノクロリド、ビス(メチルシクロペントジエニル)ジルコニウムジクロリド、ビス(ジメチルシクロペントジエニル)ジルコニウムジクロリド、ビス(1-ブチルシクロペントジエニル)ジルコニウムジクロリド、ビス(インデニル)ジルコニウムジクロリド、ビス(インデニル)ジルコニウムジブロミド、ビス(シクロペントジエニル)ジルコニウムジメチル、ビス(シクロペントジエニル)ジルコニウムジフェニル、ビス(シクロペントジエニル)ジルコニウムジベンジル、ビス(シクロペントジエニル)ジルコニウムモノメトキシモノクロリド、ビス(シクロペントジエニル)ジルコニウムモノエトキシモノクロリド、ビス(メチルシクロペントジエニル)ジルコニウムモノエトキシモノクロリド、ビス(シクロペントジエニル)ジルコニウムモノフェノキシモノクロリド、ビス(フルオレニル)ジルコニウムジクロリドなどが挙げられる。

[0062] また、前記一般式(II)中のMがジルコニウムであり、シクロアルカジエニル骨格を有する配位子を少なくとも2個以上含み、かつ、この少なくとも2個のシクロアルカジエニル骨格を有する配位子がエチレン、プロピレンなどのアルキレン基、イソプロピリデン、ジフェニルメチレンなどの置換アルキレン基、シリレン基、ジメチルシリレンなどの置換シリレン基などを介して結合されている遷移金属化合物について、具体的な化合物を例示する。エチレンビス(インデニル)ジメチルジルコニウム、エチレンビス(インデニル)ジエチルジルコニウム、エチレンビス(インデニル)ジフェニルジルコニウム、エ

チレンビス(インデニル)メチルジルコニウムモノクロリド、エチレンビス(インデニル)エチルジルコニウムモノクロリド、エチレンビス(インデニル)メチルジルコニウムモノブロミド、エチレンビス(インデニル)ジルコニウムジクロリド、エチレンビス(インデニル)ジルコニウムブロミドなどを挙げることが出来る。

[0063] これらの遷移金属化合物は、均一系重合に際して、1種類のみ使用してもよいし、分子量分布調整等を目的として2種類以上を使用してもよい。また、あらかじめ固体触媒調製を行う場合に際しては、これらの遷移金属化合物を1種類のみ使用してもよいし、分子量分布調整等を目的として2種類以上を使用してもよい。

[0064] 本発明のポリメチルアルミニオキサン調製物を用いた均一系重合および本発明のポリメチルアルミニオキサン調製物を用いた担持触媒を使用する重合は、重合形式として、溶媒を用いる溶液重合、溶媒を用いないバルク重合や気相重合等のいずれの方法においても適した性能を發揮する。また、連続重合、回分式重合のいずれの方法においても好ましい性能を發揮し、分子量調節剤としての水素なども必要に応じて用いることが出来る。

[0065] 重合に用いられるモノマーについては、オレフィン系モノマーの単独およびそれらの組み合わされた共重合に用いることができるどのような化合物でも良い。具体例を示せば、エチレン、プロピレン、1-ブテン、1-ペンテン、1-ヘキセン、1-デセン、1-ヘキサデセン、1-オクタデセン、1-エイコセンなどの $\alpha$ -オレフィン、ビスフルオロエチレン、トリフルオロエチレン、テトラフルオロエチレン、ヘキサフルオロプロパンなどのハロゲン置換オレフィン、シクロペンテン、シクロヘキセン、ノルボルネンなどの環状オレフィンが挙げられる。

[0066] ポリメチルアルミニオキサン調製物の動粘度は、市販のウベローデ粘度計を用い、窒素雰囲気下、40°Cに制御された恒温槽中で測定した。また、動粘度を粘度変換する場合に必要な比重は、比重計を用い40°Cで測定した。

#### 実施例

以下に本発明を実施例で詳細に説明するが、本発明は本実施例に限定されるものではない。以下の反応は窒素ガス雰囲気下を行い、溶媒はすべて脱水および脱気して使用した。

## 実施例 1

### [0067] (1) ポリメチルアルミニノキサン調製物の合成

攪拌装置を有する内容積2Lのセパラブルフラスコに、トリメチルアルミニウム(以下、TMALと略称する)

240.8g(3.34mol)、トルエン160.2gを入れた。この溶液に26°Cで安息香酸のトルエン溶液500.1g(安息香酸 0.49mol)をゆっくりと添加した。この反応液に、安息香酸89.9g(0.74mol)を26°Cで粉体投入し、その後50°Cで加熱熟成を1時間行った。この時、TMALと安息香酸の酸素原子のモル比は、1.36 : 1であった。反応液を80°Cで2時間加熱し、その後60°Cで6.5時間加熱することにより、ポリメチルアルミニノキサン調製物のトルエン溶液を得た。得られた溶液は、ゲル状物のない透明な液体であった。反応液回収後に行ったAl分析結果より、Al原子基準で示す反応収率は定量的なものであった。得られた反応液のAl濃度は、9.3wt%であった。得られたポリメチルアルミニノキサン調製物のMe(TMAL)量を<sup>1</sup>H-NMRより求めたところ、21.4mol%であった。ウベローデ粘度計を用いて測定したポリメチルアルミニノキサン溶液の粘度は $1.71 \times 10^{-3}$ Pa·secであった。

### [0068] 得られたポリメチルアルミニノキサン調製物は、25°Cで90日間の保存安定性試験を実施したが、ゲル状物の生成および粘度上昇は認められなかった。

### (2) エチレン重合評価

磁気攪拌装置を持つ500mlの四つ口フラスコにトルエン250mlを導入し、34°Cに加熱した。これにAl原子換算で0.16gのポリメチルアルミニノキサン調製物のトルエン溶液を加え、さらにAl/Zrのモル比が5000となるようにジシクロペンタジエニルジルコニウムジクロライド( $Cp_2ZrCl_2$ )を加え、40°Cに昇温しながらエチレンガスを吹き込んだ。10分後に、エチレンガスの供給を止め、メタノールを投入して触媒を失活させた。生成したポリエチレンを濾過乾燥し、重合活性を求めたところ $69 \times 10^6$ g-PE/mol-Zr·atm·hrであった。

## 実施例 2

### [0069] (1) ポリメチルアルミニノキサン調製物の合成

実施例1において、粉体投入した安息香酸量を、TMALと安息香酸の酸素原子の

モル比が1.30

: 1となるように変更したことを除いては、実施例1と同様にポリメチルアルミニノキサン調製物の合成を行った。得られた溶液は、ゲル状物のない透明な液体であった。反応液回収後に行ったAl分析結果より、Al原子基準で示す反応収率は定量的なものであった。得られた反応液のAl濃度は、9.4wt%であった。得られたポリメチルアルミニノキサン調製物のMe(TMAL)量を<sup>1</sup>H-NMRより求めたところ、18.3mol%であった。ウベローデ粘度計を用いて測定したポリメチルアルミニノキサン調製物の溶液粘度は $1.93 \times 10^{-3}$  Pa·secであった。

[0070] 得られたポリメチルアルミニノキサン調製物は、25°Cで90日間の保存安定性試験を実施したが、ゲル状物の生成および粘度上昇は認められなかった。

#### (2) エチレン重合評価

重合評価は実施例1記載の方法と同様に実施したところ、重合活性は $72 \times 10^6$  g-PE/mol-Zr·atm·hrであった。

### 実施例 3

[0071] (1) ポリメチルアルミニノキサン調製物の合成

実施例1において、粉体投入した安息香酸量を、TMALと安息香酸の酸素原子のモル比が1.40

: 1となるように変更したことを除いては、実施例1と同様にポリメチルアルミニノキサン調製物の合成を行った。得られた溶液は、ゲル状物のない透明な液体であった。反応液回収後に行ったAl分析結果より、Al原子基準で示す反応収率は定量的なものであった。得られた反応液のAl濃度は、9.4wt%であった。得られたポリメチルアルミニノキサン調製物のMe(TMAL)量を<sup>1</sup>H-NMRより求めたところ、22.6mol%であった。ウベローデ粘度計を用いて測定したポリメチルアルミニノキサン調製物の溶液粘度は $1.60 \times 10^{-3}$  Pa·secであった。

[0072] 得られたポリメチルアルミニノキサン調製物は、25°Cで90日間の保存安定性試験を実施したが、ゲル状物の生成および粘度上昇は認められなかった。

#### (2) エチレン重合評価

重合評価は実施例1記載の方法と同様に実施したところ、重合活性は $70.5 \times 10^6$

g-PE/mol-Zr·atm·hrであった。

## 実施例 4

### [0073] (1) ポリメチルアルミニノキサン調製物の合成

実施例1において、粉体投入した安息香酸量を、TMALと安息香酸の酸素原子のモル比が1.33

：1となるように変更したことを除いては、実施例1と同様にポリメチルアルミニノキサン調製物の合成を行った。得られた溶液は、ゲル状物のない透明な液体であった。反応液回収後に行ったAl分析結果より、Al原子基準で示す反応収率は定量的なものであった。得られた反応液のAl濃度は、9.4wt%であった。得られたポリメチルアルミニノキサン調製物のMe(TMAl)量を<sup>1</sup>H-NMRより求めたところ、20.2mol%であった。ウベローデ粘度計を用いて測定したポリメチルアルミニノキサン調製物の溶液粘度は $1.83 \times 10^{-3}$  Pa·secであった。

### [0074] 得られたポリメチルアルミニノキサン調製物は、25°Cで90日間の保存安定性試験を実施したが、ゲル状物の生成および粘度上昇は認められなかった。

## (2) エチレン重合評価

重合評価は実施例1記載の方法と同様に実施したところ、重合活性は $70.5 \times 10^6$  g-PE/mol-Zr·atm·hrであった。

## 実施例 5

### [0075] (1) ポリメチルアルミニノキサン調製物の合成

実施例1において、粉体投入した安息香酸量を、TMALと安息香酸の酸素原子のモル比が1.26

：1となるように変更したことを除いては、実施例1と同様にポリメチルアルミニノキサン調製物の合成を行った。得られた溶液は、ゲル状物のない透明な液体であった。反応液回収後に行ったAl分析結果より、Al原子基準で示す反応収率は定量的なものであった。得られた反応液のAl濃度は、9.3wt%であった。得られたポリメチルアルミニノキサン調製物のMe(TMAl)量を<sup>1</sup>H-NMRより求めたところ、15.8mol%であった。ウベローデ粘度計を用いて測定したポリメチルアルミニノキサン調製物の溶液粘度は $2.02 \times 10^{-3}$  Pa·secであった。

[0076] 得られたポリメチルアルミニノキサン調製物を、25°Cで保存安定性試験を実施したところ、80日までゲル状物の生成および粘度上昇は認められなかったが、80日経過後ゲル状物の堆積が認められた。

#### (2) エチレン重合評価

重合評価は実施例1記載の方法と同様に実施したところ、重合活性は $71.0 \times 10^6$  g-PE/mol-Zr・atm・hrであった。

#### 比較例1

[0077] (1) ポリメチルアルミニノキサン調製物の合成

実施例1において、粉体投入した安息香酸量を、TMALと安息香酸の酸素原子のモル比が1.23

:1となるように変更したことを除いては、実施例1と同様にポリメチルアルミニノキサン調製物の合成を行った。得られた溶液は、ゲル状物のない透明な液体であった。反応液回収後に行ったAl分析結果より、Al原子基準で示す反応収率は定量的なものであった。得られた反応液のAl濃度は、9.2wt%であった。得られたポリメチルアルミニノキサン調製物のMe(TMAl)量を<sup>1</sup>H-NMRより求めたところ、13.0mol%であった。ウベローデ粘度計を用いて測定したポリメチルアルミニノキサン調製物の溶液粘度は $2.36 \times 10^{-3}$  Pa・secであった。

[0078] 得られたポリメチルアルミニノキサン調製物は、25°Cの保存安定性試験を実施したところ、7日後にゲル状物の堆積が認められた。

#### 比較例2

[0079] 実施例1において、粉体投入した安息香酸量を、TMALと安息香酸の酸素原子のモル比が1.20

:1となるように変更したことを除いては、実施例1と同様にポリメチルアルミニノキサン調製物の合成を行った。得られた溶液は、ゲル状物のない透明な液体であった。反応液回収後に行ったAl分析結果より、Al原子基準で示す反応収率は定量的なものであった。得られた反応液のAl濃度は、9.3wt%であった。得られたポリメチルアルミニノキサン調製物のMe(TMAl)量を<sup>1</sup>H-NMRより求めたところ、9.2mol%であった。ウベローデ粘度計を用いて測

定したポリメチルアルミニノキサン調製物の溶液粘度は $2.76 \times 10^{-3}$ Pa·secであった。

[0080] 得られたポリメチルアルミニノキサン調製物は、25°Cの保存安定性試験を実施したところ、3日後にゲル状物の堆積が認められた。

### 比較例3

[0081] (1) ポリメチルアルミニノキサン調製物へのトリメチルアルミニウムの添加

比較例1において調製したポリメチルアルミニノキサン調製物102.5g(Al含有量345.5mmol, Me(TMAL)=13.0mol%)へトリメチルアルミニウム 6.1g(84.3mmol)添加し、40°Cで30分間加熱を行った。得られたポリメチルアルミニノキサン調製物のMe(TMAL)量を<sup>1</sup>H-NMRより求めたところ、19.8mol%であった。ウベローデ粘度計を用いて測定したポリメチルアルミニノキサン調製物の溶液粘度は $2.15 \times 10^{-3}$ Pa·secであった。

[0082] 得られたポリメチルアルミニノキサン調製物は、25°Cの保存安定性試験を実施したところ、14日後にゲル状物の堆積が認められた。

### 比較例4

[0083] 実施例1において、粉体投入した安息香酸量を、TMALと安息香酸の酸素原子のモル比が1.45

：1となるように変更したことを除いては、実施例1と同様にポリメチルアルミニノキサン調製物の合成を行った。得られた溶液は、ゲル状物のない透明な液体であった。反応液回収後に行ったAl分析結果より、Al原子基準で示す反応収率は定量的なものであった。得られた反応液のAl濃度は、9.3wt%であった。得られたポリメチルアルミニノキサン調製物のMe(TMAL)量を<sup>1</sup>H-NMRより求めたところ、27.8mol%であった。ウベローデ粘度計を用いて測定したポリメチルアルミニノキサン調製物の溶液粘度は $1.46 \times 10^{-3}$ Pa·secであった。

[0084] 得られたポリメチルアルミニノキサン調製物は、25°Cで90日間の保存安定性試験を実施したが、ゲル状物の生成および粘度上昇は認められなかった。

### (2) エチレン重合評価

重合評価は実施例1記載の方法と同様に実施したところ、重合活性は $51.0 \times 10^6$  g-PE/mol-Zr·atm·hrと低い値を示した。

### 比較例5

## [0085] (1) ポリメチルアルミノキサン調製物の合成

スターーラーチップを入れた内容積300mlの丸底フラスコに、アセトフェノン40.85g(0.34mol)とトルエン34.8gを入れ、溶液内温を15°Cとした。これに、滴下ロートに入れたTMALの60wt%TMAL溶液57.0g(TMAL 0.47mol)をゆっくりと添加した。その後、65°Cで加熱熟成を1時間行った。この時、投入したTMALとアセトフェノンの酸素原子のモル比は、1.38 : 1であった。反応液に、ポリメチルアルミノキサン(Al濃度 7.21wt%)を30.3g(Al 0.081mol)投入し、さらに65°Cで4時間加熱し、ポリメチルアルミノキサン調製物のトルエン溶液を得た。得られた溶液は、ゲル状物のない透明な黄色液体であった。反応液回収後に行ったAl分析結果より、Al原子基準で示す反応収率は定量的なものであった。得られた反応液のAl濃度は、9.1wt%であった。得られたポリメチルアルミノキサン調製物のMe(TMAL)量を<sup>1</sup>H-NMRより求めたところ、20.5mol%であった。ウベローデ粘度計を用いて測定したポリメチルアルミノキサン調製物の溶液粘度は $2.01 \times 10^{-3}$  Pa·secであった。

## [0086] 得られたポリメチルアルミノキサン調製物は、25°Cの保存安定性試験を実施したところ、7日後にゲル状物の堆積が認められた。

## 比較例6

## [0087] (1) ポリメチルアルミノキサン調製物の合成

比較例1において、投入したアセトフェノン量を、TMALとアセトフェノンの酸素原子のモル比が1.34 : 1となるように変更したことを除いては、比較例1と同様にポリメチルアルミノキサン調製物の合成を行った。得られた溶液は、ゲル状物のない透明な淡黄色の液体であった。反応液回収後に行ったAl分析結果より、Al原子基準で示す反応収率は定量的なものであった。得られた反応液のAl濃度は、9.3wt%であった。得られたポリメチルアルミノキサン調製物のMe(TMAL)量を<sup>1</sup>H-NMRより求めたところ、18.2mol%であった。ウベローデ粘度計を用いて測定したポリメチルアルミノキサン調製物の溶液粘度は $2.23 \times 10^{-3}$  Pa·secであった。

[0088] 得られたポリメチルアルミニノキサン調製物は、25°Cの保存安定性試験を実施したところ、4日後にゲル状物の堆積が認められた。

### 比較例7

[0089] (1) ポリメチルアルミニノキサン調製物の合成

比較例5において、得られたポリメチルアルミニノキサン調製物のアルミニウム濃度が7.5wt%となるように、溶液濃度を変更したこと以外は、比較例5と同様にポリメチルアルミニノキサン調製物の合成を行った。得られた溶液は、ゲル状物のない透明な淡黄色の液体であった。反応液回収後に行ったAl分析結果より、Al原子基準で示す反応収率は定量的なものであった。得られた反応液のAl濃度は、7.5wt%であった。得られたポリメチルアルミニノキサン調製物のMe(TMAL)量を<sup>1</sup>H-NMRより求めたところ、23.3mol%であった。ウベローデ粘度計を用いて測定したポリメチルアルミニノキサン調製物の溶液粘度は $1.46 \times 10^{-3}$ Pa·secであった。

[0090] 得られたポリメチルアルミニノキサン調製物は、25°Cの保存安定性試験を実施したところ、8日後にゲル状物の堆積が認められた。

### 比較例8

[0091] (3) ポリメチルアルミニノキサン調製物の保存安定性評価

実施例1で用いたポリメチルアルミニノキサン調製物の代わりに市販のポリメチルアルミニノキサン調製物を用いた以外は、実施例1の方法と同様に評価を実施した。この溶液のAl濃度は、8.3wt%であった。このポリメチルアルミニノキサン調製物のMe(TMAL)量を<sup>1</sup>H-NMRより求めたところ、47.7mol%であった。ウベローデ粘度計を用いて測定したポリメチルアルミニノキサン調製物の溶液粘度は $0.90 \times 10^{-3}$ Pa·secであった。

[0092] 得られたポリメチルアルミニノキサン調製物は、25°Cの保存安定性試験を実施したところ、10日後にゲル状物の堆積が認められた。

### 比較例9

[0093] 実施例1において、トリメチルアルミニウムと安息香酸の反応生成物の熱分解時に、実施例1で生成したポリメチルアルミニノキサン調製物をトリメチルアルミニウムに対して3mol%投入したこと以外は、実施例1と同様にポリメチルアルミニノキサン調製物を合成した。

得られた溶液は、ゲル状物のない透明な液体であった。反応液回収後に行ったAl分析結果より、Al原子基準で示す反応収率は定量的なものであった。得られた反応液のAl濃度は、9.4wt%であった。得られたポリメチルアルミニオキサン調製物のMe(TMAL)量を<sup>1</sup>H-NMRより求めたところ、22.2mol%であった。ウベローデ粘度計を用いて測定したポリメチルアルミニオキサン調製物の溶液粘度は $1.83 \times 10^{-3}$ Pa·secであった。

[0094] 得られたポリメチルアルミニオキサン調製物は、25°Cの保存安定性試験を実施したところ、30日後にゲル状物の堆積が認められた。

### 比較例10

[0095] 実施例1において、酸素源として用いた安息香酸の代わりに、ベンゾフェノンを用い、Al濃度を6.3wt%に設定したこと以外は、実施例1と同様にポリメチルアルミニオキサン調製物の合成を試みた。得られた反応液中には、すでにゲル状物の生成が認められた。得られた溶液のAl濃度により、Al原子基準で示す反応収率は、67%と低いものであった。

[0096] 図2はポリメチルアルミニオキサン調製物の25°Cにおける保存安定性の結果を示し、縦軸にポリメチルアルミニオキサン溶液の粘度を、縦軸にゲル堆積が認められるまでの日数をとっている。ここにプロットしたデータは、同じ図中で比較できるように、実施例1から5と比較例1から3のものである。この図より、ポリメチルアルミニオキサン調製物の保存安定性は、溶液粘度をパラメータとして見た場合に、臨界点を有する特異なものであることがわかる。

### 産業上の利用可能性

[0097] 本発明のポリメチルアルミニオキサン調製物は、溶液粘度が低いため取り扱いやすく、冷蔵保存することなく長期間安定性を保持することが出来る。これと遷移金属化合物とを組合せて調製したオレフィン重合触媒は、重合活性が高くかつ安定した活性を示すので、本発明のポリメチルアルミニオキサン調製物はポリオレフィンの重合用助触媒として有用である。

## 請求の範囲

[1] トリメチルアルミニウムと含酸素有機化合物との反応により形成されるアルミニウム-酸素-炭素結合を有するアルキルアルミニウム化合物の熱分解反応により生成されるポリメ

チルアルミノキサン調製物において、

(i) トリメチルアルミニウムと反応する含酸素有機化合物が、一般式(I)



(式中R<sup>1</sup>は、C1～C20の直鎖あるいは分岐したアルキル基、アルケニル基またはアリール基の炭化水素基を表し、nは1～5の整数を表す。)

で表される脂肪族または芳香族カルボン酸であり、

(ii) 生成したポリメチルアルミノキサン調製物中に存在するメチル基の総モル数に対するアルミノキサン部に由来するメチル基のモル分率が26mol%以下

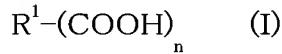
(iii) 生成したポリメチルアルミノキサン調製物の40°Cにおける粘度が $2.1 \times 10^{-3} \text{ Pa} \cdot \text{sec}$ 以下

であることを特徴とするポリメチルアルミノキサン調製物。

[2] 前記一般式(I)で表される含酸素有機化合物が安息香酸である請求項1に記載のポリメチルアルミノキサン調製物。

[3] 前記一般式(I)で表される含酸素有機化合物がトルイユ酸である請求項1に記載のポリメチルアルミノキサン調製物。

[4] トリメチルアルミニウムと一般式(I)



(式中R<sup>1</sup>は、C1～C20の直鎖あるいは分岐したアルキル基、アルケニル基またはアリール基の炭化水素基を表し、nは1～5の整数を表す。)

で表される含酸素有機化合物とを反応させてアルミニウム-酸素-炭素結合を有するアルキルアルミニウム化合物を形成し、該アルキルアルミニウム化合物を熱分解することを特徴とし、メチル基の総モル数に対するアルミノキサン部に由来するメチル基のモル分率が26mol%以下で、40°Cにおける粘度が $2.1 \times 10^{-3} \text{ Pa} \cdot \text{sec}$ 以下であるポリメチルアルミノキサン調製物を製造する方法であって、トリメチルアルミニウムのモル数

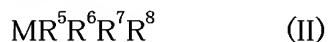
と前記一般式(I)で表される含酸素化合物中の酸素のモル数の比が、1.25  
～1.40：1の範囲にあることを特徴とするポリメチルアルミニサン調製物の製造方法  
。

[5] 前記ポリメチルアルミニサン調製物を製造する場合において、ルイス酸化合物の不  
存在下に熱分解することを特徴とする請求項4に記載のポリメチルアルミニサン調  
製物の製造方法。

[6] 前記一般式(I)で表される含酸素有機化合物が、安息香酸である請求項4ないし請  
求項5のいずれか1項に記載のポリメチルアルミニサン調製物の製造方法。

[7] 前記一般式(I)で表される含酸素有機化合物が、トルイル酸である請求項4ないし請  
求項5のいずれか1項に記載のポリメチルアルミニサン調製物の製造方法。

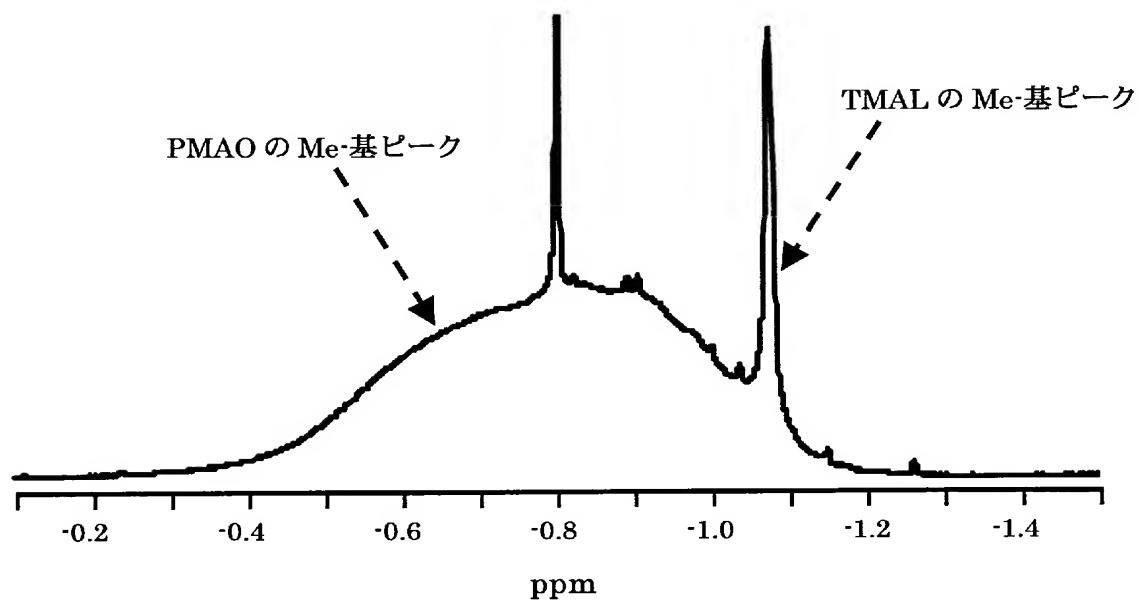
[8] 一般式(II)



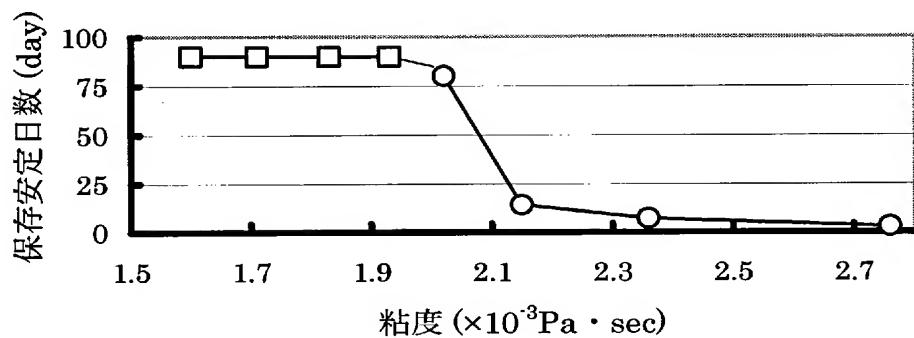
(式中、Mは遷移金属元素を示し、 $R^5$ ,  $R^6$ ,  $R^7$ ,  $R^8$ は一緒になってシクロアルカジエニル骨格を有する有機基、アルキル基、ア  
ルコシキ基、アリーロキシ基、アルキルシリル基、アルキルアミド基、アルキルイミド基、  
アルキルアミノ基、アルキルイミノ基またはハロゲン原子を示す。)で表される遷移金  
属化合物と請求項1ないし請求項3のいずれか1項に記載のポリメチルアルミニサン  
調製物を触媒成分とすることを特徴とするオレフィン類の重合触媒。

[9] 請求項9に記載の重合触媒を用いたオレフィン類の重合方法。

[図1]



[図2]



○ : 90 日以内にゲル状物堆積の認められたサンプル

□ : 90 日後にゲル生成および粘度上昇のないサンプル

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2005/004952

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER  
**Int.Cl<sup>7</sup> C07F5/06, C08F4/642, 10/00**

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

## B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)  
**Int.Cl<sup>7</sup> C07F5/06, C08F4/642, 10/00**

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

<b>Jitsuyo Shinan Koho</b>	<b>1922-1996</b>	<b>Jitsuyo Shinan Toroku Koho</b>	<b>1996-2005</b>
<b>Kokai Jitsuyo Shinan Koho</b>	<b>1971-2005</b>	<b>Toroku Jitsuyo Shinan Koho</b>	<b>1994-2005</b>

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

## C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X A	WO 2003/022890 A1 (EXXON-MOBIL CHEMICAL PATENTS INC.), 20 March, 2003 (20.03.03), Par. Nos. [0014] to [0026] & EP 1444272 A1 & KR 2004034736 A & BR 200212437 A & AU 2002316597 A1 & US 2004242808 A1 & TW 588062 A & JP 2005502741 A & CN 1564830 A	1-3 4-9
P, A	JP 2004-182963 A (Tosoh Finechem Corp.), 02 July, 2004 (02.07.04), Claims & EP 1352913 A1 & US 2003195307 A1	1-9

 Further documents are listed in the continuation of Box C. See patent family annex.

\* Special categories of cited documents:  
 "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance  
 "E" earlier application or patent but published on or after the international filing date  
 "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)  
 "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means  
 "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention  
 "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone  
 "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art  
 "&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search  
 06 July, 2005 (06.07.05)

Date of mailing of the international search report  
 26 July, 2005 (26.07.05)

Name and mailing address of the ISA/  
 Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

## 国際調査報告

国際出願番号 PCT/JP2005/004952

## A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（IPC））

Int.Cl.<sup>7</sup> C07F 5/06, C08F 4/642, 10/00

## B. 調査を行った分野

## 調査を行った最小限資料（国際特許分類（IPC））

Int.Cl.<sup>7</sup> C07F 5/06, C08F 4/642, 10/00

## 最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報	1922-1996年
日本国公開実用新案公報	1971-2005年
日本国実用新案登録公報	1996-2005年
日本国登録実用新案公報	1994-2005年

## 国際調査で使用した電子データベース（データベースの名称、調査に使用した用語）

## C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
X	WO 2003/022890 A1 (EXXON-MOBIL CHEMICAL PATENTS INC.)	1-3
A	2003.03.20 [0014]-[0026] & EP 1444272 A1 & KR 2004034736 A & BR 200212437 A & AU 2002316597 A1 & US 2004242808 A1 & TW 588062 A & JP 2005502741 A & CN 1564830 A	4-9
PA	JP 2004-182963 A (東ソー・ファインケム株式会社) 2004.07.02 特許請求の範囲 & EP 1352913 A1 & US 2003195307 A1	1-9

 C欄の続きにも文献が列挙されている。 パテントファミリーに関する別紙を参照。

## \* 引用文献のカテゴリー

「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの

「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの

「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献（理由を付す）

「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献

「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

## の日の後に公表された文献

「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの

「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの

「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの

「&amp;」同一パテントファミリー文献

## 国際調査を完了した日

06.07.2005

## 国際調査報告の発送日

26.07.2005

## 国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/JP)

郵便番号 100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

## 特許庁審査官（権限のある職員）

山田 泰之

電話番号 03-3581-1101 内線 3443

4H 8720